## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-194658

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> C 0 8 F 136/06 B 6 0 C 1/00 11/00 C 0 8 L 7/00 9/00 | 識別記号<br>MNY<br>B<br>B<br>LBD<br>LAY | 庁内整理番号<br>8416-4 J<br>8408-3D<br>8408-3D<br>6770-4 J<br>6770-4 J | F I     | 技術表示箇所<br>審査請求 未請求 請求項の数 2(全 14 頁) |
|--|-------------------------------------|--|---------|------------------------------------|
| (21)出願番号   | 特顯平4-259946                         |  | (71)出願人 | 000000206<br>宇部興産株式会社              |
| (22)出願日  | 平成 4年(1992) 9月                      | <b>∄29</b> 日   |         | 山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号               |
|  |                                     |  | (72)発明者 | 川口 憲重                              |
| (31)優先権主張番号  | 特顯平3-336403                         |  |         | 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興                |
| (32)優先日  | 平 3 (1991)10月22日                    | 3  |         | 産株式会社千葉石油化学工場内                     |
| (33)優先権主張国   | 日本(JP)                              |  | (72)発明者 | 中村 裕之                              |
|  |                                     |  |         | 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興                |
|  |                                     |  |         | 産株式会社千葉石油化学工場内                     |
|  |                                     |  | (72)発明者 | 田中 恒夫                              |
|  |                                     |  |         | 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興                |
|  |                                     |  |         | 産株式会社千葉石油化学工場内                     |
|  |                                     |  |         |                                    |

#### (54) 【発明の名称】 ポリブタジエンゴム及びその組成物

## (57) 【要約】

【産業上の利用分野】タイヤのベーストレッドやサイドウォール、ビードフィラー等に特に好適なポリブタジエンゴム及びこのポリブタジエンゴムを含むゴム組成物に関する。

【構成】シンジオタクチック-1,2ーポリブタジエンを主成分とするnーヘキサン不溶分であって0. 5~4の範囲の還元粘度(135℃、テトラリン)を有するもの10~25重量%、及び高シス-1,4ーポリブタジエンゴムを主成分とするn-ヘキサン可溶分であってトルエン溶液粘度(t-cp)とムーニー粘度MLとが3ML-30</br> t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t-cp<t

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】①還元粘度0.5~4の沸騰n-ヘキサン 不溶分・・・10~25重量%

② (a) 重量平均分子量 (Mw) が 30万~80万であり、(b) トルエン溶液粘度 (t-cp) と 100 ℃におけるムーニー粘度 (ML) とが、3ML-30 < t-cp < 3ML+30 なる関係を満足する沸騰n- < t+y 可溶分・・・・90~75 重量%

からなるポリブタジエンゴム。 【請求項2】(a) 請求項1に記載のポリブタジエンゴム 10

(b) 天然ゴム、及び/又は少なくとも1種類のジエン系合成ゴム・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・残 部であるゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

・・・20重量%以上

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ポリブタジエンゴム及 D-1, 2-ポリブタジエン(SPB)を分散させた改 びこのゴムに他のジエン系ゴムや天然ゴムを配合したゴ 良ポリブタジエンゴムが提案された(特公昭49-17 ム組成物であって、自動車タイヤの部材、特にベースト 666 号)。このポリブタジエンゴムは、SPBが高シレッドやサイドウォール、ビードフィラー等に好適なも ZD スBRのマトリックス中に繊維状に分散した構造を有し のに関する。 ているため、従来のゴム、例えば高シスBR単味のゴム

## [0002]

【従来の技術】近年、自動車業界においては、省資源、省エネルギーの観点から、乗用車の走行燃費を更に低減することが検討されてきた。走行燃費の低減には自動車の軽量化と走行抵抗の減少が有効であるが、そのためには、タイヤそのものの軽量化とともに転がり抵抗の減少が効果的である。そのため、タイヤの軽量化と転がり抵抗の減少のための種々の方法が試みられてきた。

【0003】先ず、タイヤの軽量化の一つの方向として、タイヤ各部のゲージダウン(厚みを減少させる)が検討された。しかし、トレッドを余り薄くした場合には、短期間でトレッドが摩耗し切ってタイヤが使えなくなり、タイヤの寿命が短くなるという問題があった。一方、サイドウォールの厚みを余り薄くした場合には、タイヤの剛性が低下するという問題が起こった。このため、タイヤ各部のゲージダウンによる軽量化には限界があることが判った。

\*【0004】次に、タイヤのゴムに添加するカーボンブラックの量を減らすことが試みられた。カーボンブラックは比重が大きいので、使用量を減らすことはタイヤそのものの軽量化に結びつく。又、カーボンブラックの使用量を減らすことにより、ゴムの発熱、損失モジュラス(E")、及び損失正接(tanδ)を減少させることができるので、タイヤの転がり抵抗の減少も期待できる。しかし、従来のゴムでは、カーボンブラックの添加量を減らした場合にゴムの機械的性質、耐摩耗性、硬度、弾性率等が低下し、それに従ってタイヤそのものの性能も低下するという問題があった。

【0005】このため、近年、ゴムの硬度、弾性、耐摩耗性、機械的性質、及び動的特性(発熱特性や t a n  $\delta$ )を改良することが検討されてきた。このようなゴムとして、高シス-1,4-ポリブタジエン(以下「高シス-BR」と略)のマトリックス中にシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン(SPB)を分散させた改良ポリブタジエンゴムが提案された(特公昭49-176666号)。このポリブタジエンゴムは、SPBが高シスBRのマトリックス中に繊維状に分散した構造を有しているため、従来のゴム、例えば高シスBR単味のゴム、等と比較して硬度及び弾性が高く耐屈曲亀裂成長性に優れているという特徴を有している。このため、この改良ポリブタジエンを用いたタイヤ部材も各種提案されている。このようなものとして、例えばトレッドに使用した例(特公昭63-1355号)やサイドウォールに使用した例(特公昭55-17059号)等がある。

## [0006]

【解決すべき課題】しかし、この改良ポリブタジエンも、最近の高度な省燃費の要求 (例えばCAFE対応)を満たす材料としては充分とは言えなかった。本発明は、従来の改良ポリブタジエンゴムの長所をそのまま保持しつつ、動的特性と耐摩耗性、引張強度、耐屈曲亀裂成長性、反発弾性のバランスに優れたポリブタジエンゴムを提供することを目的とする。

[0007]

【発明の構成】本発明は、

- ①還元粘度0.5~4の沸騰n-ヘキサン不溶分・・・10~25重量%
- ②(a) 重量平均分子量(Mw)が30万~80万であり、
- (b) トルエン溶液粘度 (t-cp) と100℃でのムーニー粘度 (ML) とが、

3ML - 30 < t - cp < 3ML + 30

なる関係を満足する沸騰n-ヘキサン可溶分・・・・90~75重量%

からなるポリブタジエンゴムに関する。

【0008】本発明は、又、このポリブタジエンゴムに ジエン系合成ゴム及び/又は天然ゴムを配合したゴム組 成物に関する。

【0009】以下、本発明のポリブタジエンゴムについて詳しく説明する。

【0010】本発明のポリブタジエンゴムは、沸騰nーへキサン不溶分と沸騰nーへキサン可溶分からなっている。

【0011】沸騰n-ヘキサン不溶分は、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、及び/又はシンジオ タクチック-1,2-ポリブタジエンを主要構造とする

ポリブタジエンを主成分とするものである。一方、沸騰 n- へキサンに可溶な成分は、高シス-1 , 4-ポリブ タジエンを主成分とするものである。

【0012】沸騰nーへキサン不溶分の割合は、10~25重量%であることが必要である。沸騰nーへキサン不溶分の割合が10重量%より少ないと、ポリブタジエンゴムの硬度、弾性率、及び破壊強度が低下するという問題が生じる。一方、25重量%より多い場合はポリブタジエンゴムの配合物MLが高くなりすぎ、加工性に難が生じる。ここで「配合物」とは、ポリブタジエンゴム或いはこのポリブタジエンゴムに他のジエン系ゴムを配合したゴム組成物にカーボンブラックやプロセスオイル、加硫剤等を配合したものをいう。

【0013】沸騰n-ヘキサン不溶分は、テトラリン中で130℃で測定した粘度の値から計算した還元粘度の値が0.5~4.0の範囲にあることが必要である。還元粘度が0.5よりも小さいと、沸騰n-ヘキサン不溶分が沸騰n-ヘキサン可溶分中に繊維状に分散しないので、得られるポリブタジエンゴムの硬度や弾性、耐屈曲性が低下するという問題が起こる。一方、還元粘度が4を超えると、沸騰n-ヘキサン不溶分は沸騰n-ヘキサン可溶分中で凝集塊を形成するようになり、分散不良を起こし易くなるので、ポリブタジエンゴムの加工性や耐久性が低下するという問題が生じる。

【0014】沸騰n-ヘキサン可溶分は、重量平均分子量が30万~80万の範囲であることが必要であり、重量平均分子量が5万以下の成分の割合は3%以下(沸騰n-ヘキサン可溶分に対して)であることが好ましい。又、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnは3.0未満であることが好ましい。重量 30平均分子量が30万未満の場合は、得られるボリブタジエンゴムの耐久性が悪化するという問題が生じる。一方、重量平均分子量が80万を超える場合は、配合物のムーニー粘度が高くなり過ぎ、加工が困難になるという問題が起こる。又、配合ゴムの流動性も悪化する。

【0015】更に、沸騰n-ヘキサン可溶分は、それ自体のトルエン溶液粘度(t-cp)とムーニー粘度(ML)とが、

3ML - 30 < t - cp < 3ML + 30

なる関係を満たしていることが必要である。トルエン溶 60 液粘度は、濃厚溶液中での沸騰 $n-\Lambda$ キサン可溶分の分子の絡みあいの程度を示すものであって、同程度の分子量分布のゴムにあっては、分子量が同一であれば(即ちムーニー粘度が同一であれば)ポリマー鎖の分岐の度合いの尺度となるものである。即ち同一ムーニー粘度の場合、トルエン溶液粘度が小さいことは分岐度の大きなことを示し、トルエン溶液粘度が大きいことは分岐度の小さなことを示すのである。本発明において、 $t-cp \le 3ML-30$ であると、ポリブタジエンゴムの耐磨耗性や引張強度が低下し、好ましくない。 50

1

【0016】一方、 $t-cp \ge 3ML+30$ の場合は、ポリブタジエンゴムの配合物ムーニー粘度が高くなり過ぎ、加工性が悪くなる。

【0017】以下、本発明のポリブタジエンゴムの製造法について説明する。製造法には、例えば二段重合法がある。

【0018】二段重合法とは、1,3-ブタジエンを最 初にシスー1,4-重合して高シス-1,4-ポリブタ ジエンとし、次いで重合系にシンジオタクチック-1, 2重合触媒を投入して残余の1,3-ブタジエンを1, 2重合させるというものである。1,4-重合触媒、及 びシンジオタクチックー1、2-重合触媒には、公知の ものを使用することができる。1,4-重合触媒の例と しては、ジエチルアルミニウムクロライドーコバルト系 触媒やトリアルキルアルミニウムー三弗化硼素ーニッケ ル系触媒、ジエチルアルミニウムクロライドーニッケル 系触媒、トリエチルアルミニウムー四沃化チタニウム系 触媒、等のチーグラー・ナッタ型触媒、及びトリエチル アルミニウムー有機酸ネオジウムールイス酸系触媒等の ランタン系列希土類元素系触媒等を挙げることができ る。シンジオタクチック1,2-重合触媒の例として は、可溶性コバルトー有機アルミニウム化合物ー二硫化 炭素系触媒(特公昭47-19892号)や、この触媒 系に更にアクリロニトリルを加えたもの(特公昭47-19893号)を挙げることができる。重合温度、重合 溶媒等も公知の方法に従って適宜設定できる。

【0019】本発明のポリブタジエンゴムは、このほかブレンド法によっても製造できる。ブレンド法とは、予め高シス1,4-ポリブタジエンとシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンを別々に重合しておき、各々の重合溶液をブレンドするというものである。このほか、高シス1,4-ポリブタジエンの重合溶液に固体状のシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンをブレンドする等の方法も可能である。

【0020】本発明のポリブタジエンゴムは、高シスポリブタジエンゴムや低シスポリブタジエンゴムやスチレンーブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、及び天然ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種類のゴムを配合した組成物としてタイヤのベーストレッドやサイドウォール、或いはビードフィラーに好ましく用い得る。但しこの組成物は本発明のポリブタジエンゴムを20重量%以上含有することが望ましい。

[0021]

【実施例】以下の実施例および比較例において、ブタジエンゴム及びその組成物について以下の各項目の測定は、次のようにして行った。

【0022】 <u>n-ヘキサン不溶分の還元粘度</u> ポリブタジエンゴム25gを沸騰n-ヘキサン1000 ml中で還流し、沸騰n-ヘキサン不溶分と可溶分とに分離した。得られた沸騰n-ヘキサン不溶分0.2gをテ

トラリン100mlに溶解し、130℃の温度にてウベローデ粘度計にて測定した。

#### [0023]

#### n-ヘキサン可溶分の重量平均分子量の測定

ポリブタジエンゴム25gを沸騰 $n-\Lambda$ キサン1000 미l中で還流し、沸騰 $n-\Lambda$ キサン不溶分を濾別し、 $n-\Lambda$ キサン溶液を回収した。得られた $n-\Lambda$ キサン溶液から $n-\Lambda$ キサンを除去し、 $n-\Lambda$ キサン可溶分を回収した。回収された $n-\Lambda$ キサン可溶分をテトラヒドロフランに溶解し、GPCを用い、ポリスチレン換算分子量からMwを算出した。測定条件は以下の通り。

装 置:HLC-802A型(東洋曹達株式会社製)

カラム: GMH6000、2本並列

溶離液:テトラヒドロフラン

溶離液流量:1.0ml/分

測定温度:カラム槽・・・40℃

検出器・・・40℃

サンプル濃度: 0. 025g/100ml

サンプル注入量: 0.5ml

#### 【0024】 n-ヘキサン可溶分のミクロ構造

上記の方法で得られた沸騰n-ヘキサン可溶分について、赤外線吸収スペクトル法(モレロ法)によってシス-1,4構造の割合を定量した。

### [0025]

 $n-\Delta+$ サン可溶分のトルエン溶液粘度(T-cp) 上記の方法で得られた沸騰 $n-\Delta+$ サン可溶分を5重量%になるようにトルエンに溶解して、キャノンフェンスケ粘度計を25で測定した。

[0026]

## n-ヘキサン可溶分及び配合物のムーニー粘度

JIS-K-6300に規定されている測定方法に従って測定した。

【0027】加硫物の硬度、反発弾性、及び引張強度 JIS-K-6301に規定されている測定法に従って 測定した。

#### [0028] <u>tan δ</u>

加硫物のt a n  $\delta$ については、レオメトリックス社製R SA2を用いて、温度70 C 、周波数10 Hz 、動歪2 %の条件で測定した。

## 【0029】 発熱特性

グッドリッチフレクソメーターを用い、ASTMD623に従い、歪み0.175インチ、荷重55ポンド、100 $\mathbb{C}25$ 分の条件で測定した。

#### 【0030】ピコ摩耗

ASTM D2228に規定されている測定法に従って 測定した。

#### 【0031】耐屈曲亀裂成長性

 $2 \, \mathrm{mm}$ の亀裂が  $1 \, 5 \, \mathrm{mm}$ に成長するまでの屈曲回数を J I S K  $6 \, 3 \, 0 \, 1$ に規定されている測定法に従って測定した。

б

[0032]

【実施例1】内部を窒素ガスで置換した容量2リットル のオートクレーブに、1,3-ブタジエン192gを脱 水ベンゼン608gに溶解した溶液を仕込み、更に水 1. 9 mmolを加えて30分間攪拌した。次いで、この溶 液を50℃に昇温し、ジエチルアルミニウムクロライド 3. 1 mmol、コバルトオクトエート 0. 0 1 mmol、及び 1、5-シクロオクタジエン8.5mmolを加えて攪拌を 行い、1,3-ブタジエンをシス-1,4重合した。3 0分経過後、重合溶液に、シンジオタクチック1,2重 合触媒としてトリエチルアルミニウム3.6mmol、二硫 化炭素 0. 2 mmol、及びコバルトオクトエート 0. 12 0 mmolを加えて、温度を50℃に調節して30分間攪拌 を行い、残余の1、3-ブタジエンをシンジオタクチッ ク1,2重合した。重合終了後、重合溶液に、2,4tertーブチルーpークレゾール0.5gをメタノー ルーベンゼン混合溶媒(50:50)に溶かした溶液を 加えて、重合反応を停止した。重合反応を停止した後、 重合溶液を常法に従って処理し、ポリブタジエンゴムを 20 回収した。得られたポリブタジエンゴムは、ムーニー粘 度が65 (ML<sub>1+4</sub>、100℃)、沸騰n-ヘキサン不 溶分の含有率が12.1重量%、沸騰n-ヘキサン可溶 分の含有率は87.9重量%であった。沸騰n-ヘキサ ン不溶分は還元粘度が2.1であった。沸騰n-ヘキサ ン可溶分はムーニー粘度が 50 (ML 1+4 、 100 ℃)、トルエン溶液粘度が150、重量平均分子量が6 3万であり、シス-1, 4構造の割合は96. 9%であ った。このポリブタジエンゴムについての上記の結果を 表1に示す。このポリブタジエンゴムに、表2の配合表 30 に従い、カーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を 配合し、150℃で30分間プレスし、加硫し、配合物 (サンプル1及び2)を調製した。サンプル1及び2に ついて、硬度、300%応力、引張強度、反発弾性、発 熱等を測定した。測定結果を表3に示す。更に、表4、 6、及び8の配合表に従い、サイドウォール用配合物、 ベーストレッド用配合物、及びビードフィラー用配合物 を調製した。これらの配合物について、硬度、300% 応力、引張強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結 果を表5、7、及び9に示す。

### 10 [0033]

【実施例2】シス-1、4重合において水を1.8 mmo l、1、5-シクロオクタジエンの量を10.5 mmolとし、シンジオタクチック1.2重合においてコバルトオクトエートの量を0.20 mmolとした以外は、実施例1と同様にして2段重合を行い、ポリブタジエンゴムを得た。このポリブタジエンゴムのn-ヘキサン不溶分の割合、n-ヘキサン可溶分のムーニー粘度とトルエン溶液粘度、等について測定した結果を表1に示す。このポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従いカーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し、150℃で30

分間プレスし、加硫し、サンプル3及び4を調製した。サンプル3及び4について、硬度、300%応力、引張強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表3に示す。更に、表4、6及び7の配合表に従い、サイドウォール用配合物及びベーストレッド用配合物を調製した。これらの配合物について、硬度、300%応力、引張強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表5、7、及び9に示す。

#### [0034]

【実施例3】シス-1、4重合において1、5-シクロ オクタジエンの量を10.0mmolとし、シンジオタクチ ック1.2重合においてトリエチルアルミニウムの量を 3. 9 mmol、コバルトオクトエートの量を 0. 2 0 mmol とした以外は、実施例1と同様にして2段重合を行い、 ポリブタジエンゴムを得た。このポリプタジエンゴムの n-ヘキサン不溶分の割合、n-ヘキサン可溶分のムー ニー粘度とトルエン溶液粘度、等について測定した結果 を表1に示す。次いで、このポリブタジエンゴムに、表 2の配合表に従いカーボンブラック、プロセスオイル、 硫黄等を配合し、150℃で30分間プレスし、加硫 し、サンプル5を調製した。サンプル5について、硬 度、300%応力、引張強度、反発弾性、発熱等を測定 した。測定結果を表3に示す。更に、表4、6、及び8 の配合表に従い、サイドウォール用配合物及びベースト レッド用配合物を調製した。これらの配合物について、 硬度、300%応力、引張強度、反発弾性、発熱等を測 定した。測定結果を表5、7、及び9に示す。

## [0035]

【実施例4】シス-1、4重合において水の量を1.9 5 mmol とし、シンジオタクチック 1. 2 重合においてト リエチルアルミニウムの量を3.5mmolとした以外は、 実施例1と同様にして2段重合を行い、ポリブタジエン ゴムを得た。このポリブタジエンゴムのn-ヘキサン不 溶分の割合、n-ヘキサン可溶分のムーニー粘度とトル エン溶液粘度、等について測定した結果を表1に示す。 次いで、このポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従 いカーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合 し、この配合ゴムを150℃で30分間プレスし、加硫 し、サンプル6を調製した。サンプル6について、硬 度、300%応力、引張強度、反発弾性、発熱等を測定 40 した。測定結果を表3に示す。更に、表4、6、及び8 の配合表に従い、サイドウォール用配合物及びベースト レッド用配合物を調製した。これらの配合物について、 硬度、300%応力、引張強度、反発弾性、発熱等を測 定した。測定結果を表5、7、及び9に示す。

## [0036]

【比較例1】シス-1,4重合においてコバルトオクトエートの量を0.08mmolとした以外は、実施例1と同様にして2段重合を行い、ポリブタジエンゴムを得た。得られたポリブタジエンゴムは、ムーニー粘度が60

8

(ML<sub>1+4</sub>、100℃)、沸騰n-ヘキサン不溶分の含 有率が7.8重量%、沸騰n-ヘキサン可溶分の含有率 は92.2重量%であった。沸騰n-ヘキサン不溶分は 還元粘度が2.1であった。沸騰 n-ヘキサン可溶分は ムーニー粘度が48 (ML<sub>1+4</sub>、100℃)、トルエン 溶液粘度が132、重量平均分子量が52万であり、シ ス-1,4構造の割合は96.7%であった。このポリ ブタジエンゴムについての上記の結果を表1に示す。こ のポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従い、カーボ ンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し、150 ℃で30分間プレスし、加硫し、サンプル7を調製し た。サンプル7について、硬度、300%応力、引張強 度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表3に示 す。更に、表4、6、及び8の配合表に従い、サイドウ オール用配合物及びベーストレッド用配合物を調製し た。これらの配合物について、硬度、300%応力、引 張強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表 5、7、及び9に示す。

## [0037]

【比較例2】シスー1, 4重合において水を1.7mmo 1、シクロオクタジエンの量を10.0mmolとした以外 は、実施例2と同様にして2段重合を行い、ポリブタジ エンゴムを得た。得られたポリブタジエンゴムは、ムー ニー粘度が 6 2 (ML<sub>1+4</sub> 、 1 0 0 °C) 、沸騰n - へキ サン不溶分の含有率が18.3重量%であった。n-へ キサン可溶分のムーニー粘度は41、重量平均分子量が 50万であった。これらの結果を表1に示す。次いで、 このポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従いカーボ ンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し、150 ℃で30分間プレスし、加硫し、サンプル8を調製し た。サンプル8について、硬度、300%応力、引張強 度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表3に示 す。更に、表4、6、及び8の配合表に従い、サイドウ ォール用配合物及びベーストレッド用配合物を調製し た。これらの配合物について、硬度、300%応力、引 張強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表 5、7、及び9に示す。

#### [0038]

【比較例3】シス-1、4重合において水の量を1.75molとし、ジエチルアルミニウムクロライドの量を3.3molとした以外は実施例2と同様にしてポリブタジエンゴムを得た。得られたポリブタジエンゴムは、ムーニー粘度が62(ML1+4、100℃)、沸騰n-へキサン不溶分の含有率が18.3重量%であった。n-ヘキサン可溶分のムーニー粘度は38、重量平均分子量が48万であった。これらの結果を表1に示す。次いで、このポリブタジエンゴムに、表2の配合表に従いカーボンブラック、プロセスオイル、硫黄等を配合し、15.0℃で30分間プレスし、加硫し、サンプル9を調製した。サンプル9について、硬度、300%応力、引張

強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表3に \* 張強度、反発弾性、発熱等を測定した。測定結果を表 示す。更に、表4、6、及び8の配合表に従い、サイド ウォール用配合物及びベーストレッド用配合物を調製し た。これらの配合物について、硬度、300%応力、引\*

5、7、及び9に示す。

[0039]

【表1】

|           | 実施例               |         |       |       |       | 比     | 較例    | [     |       |
|-----------|-------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ť         | トンフ               | プル      | 1     | 2     | 3     | 4     | 1     | 2     | 3     |
|           | ΜI                | ,       | 6 5   | 6 1   | 6 4   | 6 2   | 6 0   | 6 2   | 6 1   |
| 沸服<br>n-^ |                   | Wt%     | 12. 1 | 18. 5 | 17. 9 | 18. 2 | 7.8   | 18. 3 | 18. 1 |
|           | **/<br><b>*</b> 分 | 7 20/С  | 2.1   | 2. 0  | 3.5   | 1. 4  | 2. 1  | 2. 0  | 2. 1  |
| 沸崩        | tt.               | ML      | 5 0   | 3 6   | 4 0   | 39    | 4 8   | 4 1   | 3 8   |
|           | キチン               | t -cp   | 150   | 95    | 118   | 132   | 141   | 90    | 103   |
| -14       | <b>3</b> 71       | Mw*i    | 6 3   | 44    | 5 1   | 5 2   | 6 1   | 50    | 4 8   |
|           |                   | Mn*)    | 2 3   | 15    | 1 8   | 2 '0  | 2 2   | 1 7   | 1 4   |
|           | ci                | s1,4(%) | 96. 9 | 96. 6 | 96.8  | 97. 0 | 96. 7 | 96. 3 | 96. 8 |

【表2】

[0040]

100重量部 ポリプタジエンゴム 50重量部(サンプル1、3、及び11) HAFカーボン 30重量部(その他) プロセスオイル 10重量部 5重量部 亜鉛華1号 ステアリン酸 2 重量部 老化防止剤 (N-イソプロヒル-N゚-フュニル-p-フュニレンシアミン) 1重量部 加硫促進剤(N-シクロヘキシル-2-ヘンゾチアソールスルフェンアミト) 1重量部 1. 5重量部 硫黄

【0041】 【表3】

11

|     | 13                |      |       |       |      |       | 14    |
|-----|-------------------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| ゴム  | サンプル番号            | 1    | 2     | 3     | 4    | 5     | 6     |
| 組成  | ポリプタジエン *)        | 実1   | 実1    | 実2    | 実2   | 実3    | 実4    |
| 物   | カーポン <u>量</u> +*) | 5 0  | 3 0   | 5 0   | 3 0  | 3 0   | 3 0   |
| B   | 记合物M L            | 8 1  | 5 4   | 8 3   | 5 6  | 5 7   | 5 6   |
| į,  | かたさ               | 7 1  | 6 1   | 77    | 6 6  | 6 5   | 66    |
| 300 | %応力(kg/cm²)       | 152  | 8 6   | 187   | 106  | 108   | 109   |
| 313 | 長強度(kg/cm²)       | 193  | 171   | 186   | 175  | 176   | 180   |
| 反多  | <b>全弹性</b>        | 5 3  | 6 3   | 5 2   | 6 1  | 6 1   | 6 2   |
| 発熱  | 热 (°C)            | 2 6  | 1 8   | 2 9   | 1 9  | 1 9   | 18    |
| 년:  | 1摩耗(指数)           | 267  | 201   | 284   | 209  | 206   | 2 1 0 |
| 比重  | Ē                 | 1.13 | 1. 10 | 1. 13 | 1.10 | 1. 10 | 1. 10 |

| ゴム  | サンフル番号      | 7     | 8     | 9     | 1 0    | 1 1       |
|-----|-------------|-------|-------|-------|--------|-----------|
| 組成  | ポリブクラエン *)  | 比1    | 比2    | 比3    | VCR412 | UBEPOL*** |
| 物   | カーボン量**)    | . 30  | 3 0   | 3 0   | 3 0    | 5 0       |
| ) j | 己合物M L      | 5 0   | 5 7   | 5 4   | 4 6    | 6 1       |
| 7.  | nたさ<br>     | 5 6   | 6 6   | 6 6   | 6 0    | 60        |
| 300 | が立力(kg/cm²) | 6 2   | 101   | 9 7   | 7 6    | 8 7       |
| 引引  | 長強度(kg/cm²) | 128   | 156   | 159   | 150    | 183       |
| 反多  | è弹性         |       | 5 8   | 5 7   | 5 8    | 5 7       |
| 発素  | Å (°C)      | 1     | 2 2   | 2 3   | 2 2    | 2 3       |
| £°: | 摩耗(指数)      |       | 188   | 165   | 173    | 214       |
| 比重  | Ī           | 1. 10 | 1. 10 | 1. 10 | 1. 10  | 1. 13     |

・・・・実→実施例、比→比較例

\*\*)・・・・単位は重量部 \*\*\*)・・・UBEPOL-BR150

【表4】

[0042]

|                  | 0.8重量部              |
|------------------|---------------------|
| 加硫促進剤(N-オキシシエチレン | -2-ベンゾチアジルスルフェンアミド) |
| ワックス             | 2 重量部               |
| ステアリン酸           | 2重量部                |
| 亜鉛華1号            | 3 重量部               |
| プロセスオイル          | 10重量部               |
|                  | 30重量部 (その他)         |
| FEFカーボン          | 50重量部(サンプル1、3、及び11) |
| 天然ゴム             | 4 0 重量部             |
| ポリブタジエンゴム        | 6 0 重量部             |

【表5】

[0043]

| ַב <u>י</u> | サンプル番号                 | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |
|-------------|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ム組成         | ポリプタジェン * <sup>7</sup> | 実1      | 実1      | 実2      | 実2      | 実3      | 実 4     |
| 物           | カーポン量**1               | 5 0     | 3 0     | 5 0     | 3 0     | 3 0     | 3 0     |
| ă           | 记合物M L                 | 62      | 4 3     | 6 4     | 4 4     | 4 4     | 4 4     |
| t.          | かたさ                    | 6 5     | 5 8     | 6 8     | 5 9     | 5 9     | 5 9     |
| 300         | %応力(kg/cm²)            | 102     | 6 7     | 117     | 8 1     | 7 9     | B 2     |
| 引引          | 長強度(kg/cm²)            | 190     | 178     | 188     | 180     | 179     | 183     |
| 反多          | <b><sup>2</sup>弹性</b>  | 58      | 6 6     | 5 6     | 6 4     | 6 4     | 6 5     |
| 発索          | Á (°C) ·               | 2 4     | 1 4     | 2 5     | 16      | 1 6     | 1 5     |
| يا ك        | □摩耗(指数)                | 151     | 114     | 160     | 118     | 1 1 5   | 121     |
| 耐尼          | 出曲亀裂 (回)               | 27, 000 | 29, 000 | 25. 000 | 28, 000 | 28, 000 | 27, 000 |
| t a         | anδ(指数)                | 108     | 70      | 110     | 7 3     | 7 3     | 7 2     |
| 比重          | Í                      | 1.13    | 1. 10   | 1. 13   | 1.10    | 1. 10   | 1. 10 · |

| ゴム  | サンブル番号        | 7    | 8       | 9       | 10      | 1 1       |
|-----|---------------|------|---------|---------|---------|-----------|
| 組成  | ポリプタジェン *>    | 比1   | 比2      | 比3      | VCR412  | UBEPOL*** |
| 物   | カーギン量**)      | 3 0  | 3 0     | 3 0     | 3 0     | 5 0       |
| ā   | 记合物ML         | 4 1  | 4 2     | 4 2     | 3 8     | 5 3       |
| 7.  | かたさ           | 5 4  | 5 9     | 58      | 5 6     | 5 9       |
| 300 | %応力(kg/cm²)   | 5 2  | 6 8     | 7 0     | 5 9     | 7 9       |
| 引引  | 長強度(kg/cm²)   | 147  | 170     | 167     | 165     | 187       |
| 反多  | è弾性           | _    | 6 2     | 6 1     | 6 1     | 6 1       |
| 発素  | <b>4′(℃)</b>  | -    | 19      | 19      | 1 8     | 2 0       |
| ۳:  | <b>厚耗(指数)</b> | ı    | 106     | 101     | 103     | 121       |
| 耐層  | 自曲亀裂(回)       |      | 22, 000 | 25, 000 | 24, 000 | 10, 000   |
| t a | nδ(指数)        |      | 8 5     | 8 3     | 8 3     | 100       |
| 比重  | İ             | 1.10 | 1. 10   | 1. 10   | 1.10    | I. 13     |

\*)・・・実→実施例、比→比較例 \*\*)・・・単位は重量部 \*\*\*)・・・UBEPOL-BR150

【表6】

[0044]

ポリブタジエンゴム 50重量部 天然ゴム 50重量部 HAFカーボン 50重量部(サンプル1、3、及び11) 30重量部(その他) プロセスオイル 10重量部 亜鉛華1号 3重量部 ステアリン酸 2 重量部 老化防止剤 (N-イソプロヒル-N゚-フュニル-p-フュニレンシアミン) 1重量部 加硫促進剤(N-オキシジェチレン-2-ペングチアジルスルフェンアミド) 0.8重量部 硫黄 1. 5重量部 150℃×30分 加硫

[0045]

【表7】

| 21 |   | 22 | 1 |
|----|---|----|---|
| ν. | 1 | // | • |
|    |   | 44 |   |

| ゴム  | サンブル番号       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|-----|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 組   | ポリプタジエン *)   | 実1    | 実1    | 実2    | 実2    | 実3    | 実 4   |
| 成物  | カーボン量**>     | 5 0   | 3 0   | 5 0   | 3 0   | 3 0   | 3 0   |
| I   | 尼合物ML        | 7 4   | 5 0   | 7 6   | 5 1   | 5 1   | 5 2   |
| 1.  | かたさ          | 6 4   | 5 7   | 6 7   | 5 9   | 5 9   | 5 9   |
| 300 | %応力(kg/cm²)  | 125   | 8 2   | 1 4 5 | 99    | 9 7   | 9 9   |
| 313 | 長強度(kg/cm²)  | 254   | 258   | 2 5 1 | 2 4 1 | 239   | 244   |
| 反多  | <b>卷弹性</b>   | 5 2   | 6 0   | 5 0   | 5 9   | 5 9   | 5 8   |
| 発熱  | <u>ላ (℃)</u> | 2 6   | 1 6   | 28    | 18    | 1 7   | 1 7   |
| t a | anδ (指数)     | 105   | 7 2   | 109   | 7 5   | 7 5   | 7 4   |
| 比重  | <b>a</b>     | 1. 13 | 1. 10 | 1. 13 | 1.10  | 1. 10 | 1. 10 |

| ゴム  | サンプル番号      | 7    | 8     | 9     | 10     | 1 1       |
|-----|-------------|------|-------|-------|--------|-----------|
| 組   | ポリプタジエン *)  | 比1   | 比2    | 比3    | VCR412 | UBEPOL*** |
| 成物  | カーボン量**)    | 3 0  | 3 0   | 3 0   | 3 0    | 5 0       |
| Ā   | 己合物M L      | 4 8  | 4 9   | 4 8   | 4 4    | 6 3       |
| 龙   | いたさ         | 5 3  | 5 9   | 5 8   | 5 6    | 5 8       |
| 300 | %応力(kg/cm²) | 6 5  | 8 3   | 8 6   | 7 2    | 9 7       |
| 引引  | 長強度(kg/cm²) | 196  | 227   | 223   | 2 2 1  | 2 5 0     |
| 反多  | <b>è弹性</b>  | 1    | 5 5   | 5 5   | 5 6    | 5 4       |
| 発素  | ሉ (°C)      | _    | 2 1   | 2 1   | 2 0    | 2 2       |
| t a | ınδ(指数)     | _    | 8 8   | 8 6   | 8 5    | 100       |
| 比重  | Ī           | 1.10 | 1. 10 | 1. 10 | 1. 10  | 1. 13     |

\*)・・・・・実→実施例、比→比較例

【0046】 【表8】

ポリブタジエンゴム

60重量部

天然ゴム

4 0 重量部

ISAFカーボン 50重量部(サンプル2)、

75重量部 (サンプル7)、50重量部 (その他)

アロマオイル

10重量部

亜鉛華1号

5重量部

ステアリン酸

2 重量部

老化防止剤(N-イソプロピル-N゚-フェニル-p-フェニレンシアミン)

2重量部

加硫促進剤(N-オキシシュチル-2-ヘンソチアシルスルフュンアミト)

1. 5 重量部

硫黄

3重量部

加硫

15.0℃×20分

[0047]

【表 9 】

| ゴム  | サンプル番号       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6      |
|-----|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 組成  | ポリブタジェン *)   | 実1    | 実2    | 比1    | 比2    | 比3    | VCR412 |
| 物   | カーボン量**)     | 5 5   | 5 0   | 5 5   | 5 5   | 5 5   | 5 5    |
| B   | 记合物M L       | 93    | 7 7   | 90    | 8 8   | 8 5   | 8 2    |
| t   | <b>かたさ</b>   | 7 9   | 7 8   | 7 4   | 7 9   | 7 8   | 7 8    |
| 300 | %応力(kg/cm²)  | 224   | 228   | 183   | 2 1 5 | 2 1 0 | 208    |
| 引引  | 長強度(kg/cm²)  | 237   | 2 4 0 | 2 1 5 | 227   | 2 2 3 | 2 2 0  |
| 反多  | <b>论弹性</b>   | 5 8   | 6 0   | 6 0   | 5 4   | 5 3   | 5 3    |
| 発素  | <b>ᡮ (℃)</b> | 2 2   | 2 1   | 2 1   | 2 6   | 2 7   | 2 7    |
| t a | nδ(指数)       | 7 0   | 6 6   | 6 8   | 8 4   | 8 2   | 8 2    |
| 比重  | <u> </u>     | 1. 14 | 1. 13 | 1.14  | 1.14  | 1. 14 | 1. 14  |

| ゴム  | サンプル番号   | 7          |
|-----|--|------------|
| 組成  | ポリプタジェン *)   | BR130B***) |
| 物   | カーポン量**)   | 7 5        |
| Ē   | 尼合物ML  | 9 2        |
| 7.  | いたさ  | 7 8        |
| 300 | %応力(kg/cm²)  | _          |
| 引引  | 長強度(kg/cm²)  | 205        |
| 反多  | <b>è</b> 弹性  | 5 0        |
| 発素  | <u>ላ</u> (°C)  | 3 9        |
| t a | anδ (指数)   | 100        |
| 比直  | E CONTRACTOR OF THE CONTRACTOR | 1. 18      |

\*) ・・・・実→実施例、比→比較例

\*\*) ・・・単位は重量部 \*\*\*)・・・UBEPOL-BR130B

## [0048]

【発明の効果】本発明のポリブタジエン及びゴム組成物 は従来の改良ポリブタジエンゴムの長所をそのまま保持

40 しているとともに、動的特性と耐摩耗性、引張強度、耐 屈曲性、反発弾性のバランスに優れている。